

УДК 66.095.26

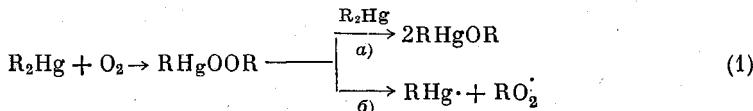
**ИНИЦИРОВАНИЕ ВИНИЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
РТУТЬОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ В ПРИСУТСТВИИ
КИСЛОРОДА И ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРЕКИСЕЙ**

***C. Ф. Жильцов, В. А. Соколова, Г. А. Воскобойник,
А. В. Рябов, Г. А. Разуваев***

Металлоорганические соединения как отдельно, так и совместно с другими веществами широко используют для инициирования полимеризации олефинов и их производных. Наиболее подробно были изучены, в частности, системы триалкилалюминий — кислород [1, 2] и триалкилалюминий — перекись [1, 3].

Цель настоящей работы — исследование инициирующей способности систем ртутьорганическое соединение — кислород или перекись. Известно, что система R_2Hg — кислород эффективно инициирует процессы полимеризации метилметакрилата (ММА) и акрилонитрила [4], однако детали механизма этого инициирования не описаны.

Окисление алкильных производных ртути в отсутствие мономера проходит по цепному свободнорадикальному механизму [5] через стадию образования ртутьорганической перекиси:

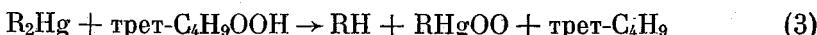


Основным продуктом окисления является $RHgOR$, образующийся не только в процессе реакции (1a), но и в результате реакции продолжения цепи.

Алcoxисоединение нестабильно, оно диссоциирует на радикалы [6] уже при 70° :



Можно предположить, что инициирование полимеризации осуществляется свободными радикалами, возникающими в результате распада как ртутьорганической перекиси (1b), так и алcoxисоединения (2). Для выяснения этого была изучена инициирующая способность алcoxисоединения на примере изопропилата изопропилртути, ртутьорганических перекисей строения $C_6H_5HgOOC(CH_3)_2C_6H_5$ и $C_6H_5CH_2HgOOC(CH_3)_2C_6H_5$ *, а также системы $(изо-C_3H_7)_2Hg$ — гидроперекись третичного бутила. Последняя взаимодействует с дизопропилртутью по схеме [7] ($R = изо-C_3H_7$):



* Ртутьорганические перекиси были синтезированы и любезно предоставлены Е. И. Федотовой, за что авторы выражают ей благодарность.

Первичным продуктом указанной реакции является перекисное соединение, которое затем восстанавливается исходной диалкилртутью до соответствующих алcoxисоединений ртути.

Как видно из рис. 1, эффективными инициаторами являются ртутьорганические перекиси (кривые 1 и 2). Менее активным инициатором является изопропилат изоопропилртути (кривая 4). Система дизоопропилртуть — гидроперекись занимает промежуточное положение между ртутными перекисями и алcoxисоединением (кривая 3). Очень эффективной

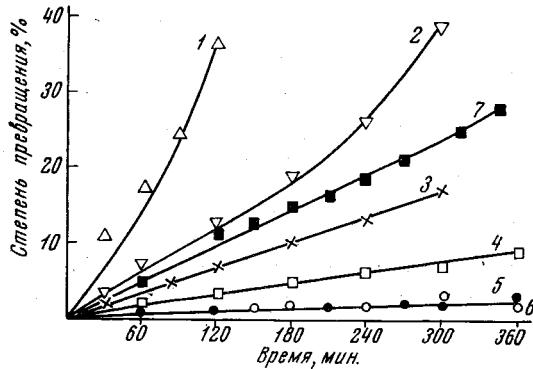


Рис. 1. Кинетика полимеризации MMA в присутствии различных систем:

1 — $C_6H_5CH_2HgOOC(CH_3)_2C_6H_5$; 2 — $C_6H_5HgOOC(CH_3)_2 \cdot C_3H_8$; 3 — трет- C_4H_9OOH + (изо- C_3H_7) $_2Hg$; 4 — изо- C_3H_7HgO — изо- C_3H_7 ; 5 — трет- C_4H_9OOH ; 6 — (изо- C_4H_7) $_2Hg$; 7 — изо- C_3H_7HgO —изо- C_3H_7 . Количество инициатора (мол. %): 0,3 (1, 2, 5, 6), 0,6 (4, 7) и по 0,3 (3); температура 50° (1–6) и 70° (7)

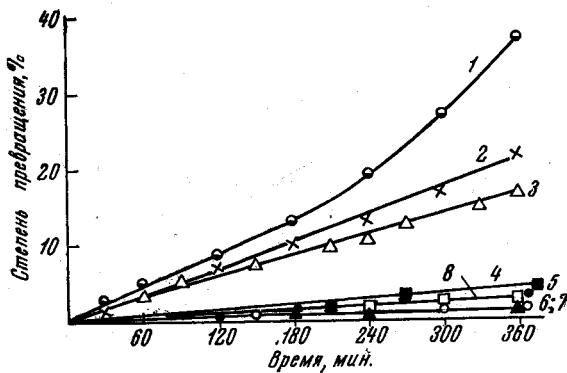


Рис. 2. Влияние природы радикала R на кинетику полимеризации MMA, инициированной системами трет- C_4H_9OOH + R_2Hg при 50° и 70°

R: 1, 2 — изо- C_3H_7 ; 3 — цикло- C_4H_11 ; 4 — C_6H_5 ; 5 — n- C_7H_{15} ; 6 — изо- C_6H_{13} ; 7 и 8 — только (изо- C_3H_7) $_2Hg$ и трет- C_4H_9OOH соответственно; 1 — 70°; 2—8 — 50°; количество каждого компонента — 0,3 мол. %

способностью инициировать полимеризацию MMA в аналогичных условиях обладает система дизоопропилртуть — кислород [4].

На основании этих результатов можно сделать заключение, что инициатором полимеризации в данных условиях является как перекисное ртутьорганическое соединение, так и алcoxисоединение. Однако ртутьорганические перекиси активнее, чем алcoxисоединение.

Инициирующая способность алcoxисоединения значительно возрастает с повышением температуры (рис. 1, кривые 4 и 7).

На инициирующую способность ртутьорганических соединений в присутствии кислорода оказывает значительное влияние природа органического радикала соединения ртути [4]. То же наблюдается для системы R_2Hg — гидроперекись третичного бутила. Эта система наиболее активна для соединений ртути с вторичными алкильными (рис. 2, кривые 2 и 3) радикалами. В присутствии симметричных соединений ртути с фенильным (кривая 4) или первичным алкильным (*n*-пропил- и изоамил-) радикалами (кривые 5, 6) скорость полимеризации примерно равна скорости процесса, инициированного гидроперекисью третичного бутила (кривая 8). Отсюда можно предположить, что реакция (3) наиболее легко протекает в данных условиях для соединений ртути с вторичными, чем с первичными или ароматическими радикалами.

Нами была сделана попытка изучить инициирующую способность ртутьорганических перекисей, изопропилата изо-пропилртути и системы дизопропилртути — гидроперекись третичного бутила при полимеризации винилхлорида (ВХ). Оказалось, что указанные инициаторы малоактивны. Видимо, в этом случае происходило взаимодействие инициатора с хлористым водородом (выделение которого в незначительном количестве возможно в ходе реакции), сопровождающееся образованием инертных продуктов. Результаты опытов приведены в таблице.

В отличие от системы R_2Hg — гидроперекись третичного бутила система дизопропилртути — перекись третичного бутила является малоактивным инициатором при полимеризации MMA при 50°.

Напротив, ацильные перекиси — перекиси бензоила (ПБ) и ацетилбензоила — значительно усиливают инициирующую способность ртутьорганических соединений (рис. 3 и 4).

Наиболее подробно была изучена инициирующая система R_2Hg — ПБ. Активность этой системы (рис. 5) находится в такой же зависимости от

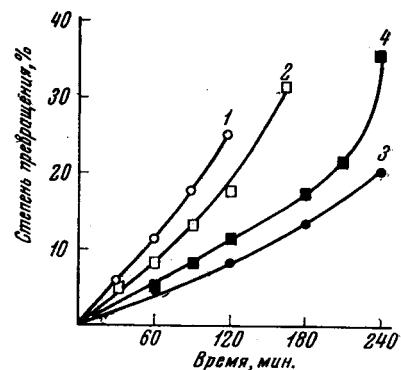


Рис. 3. Полимеризация MMA, инициированная системами $(изо-C_3H_7)_2Hg +$ перекись:

1 — ПБ + $(изо-C_3H_7)_2Hg$; 2 — $CH_3COOOOC-C_6H_5 + (изо-C_3H_7)_2Hg$; 3 — ПБ; 4 — $CH_3COOOOC-C_6H_5$; температура полимеризации — 50°, количество каждого компонента в инициирующей системе — 0,3 мол. %.

Полимеризация ВХ при 50° в течение 6 час.

Инициатор	Концентрация инициатора, мол. %	Степень превращения ВХ при полимеризации в растворе, %
$(изо-C_3H_7)_2Hg$	0,3	0,9
$C_6H_5CH_2HgOOC(CH_3)_2C_6H_5$	0,3	2,1
$C_6H_5HgOOC(CH_3)_2C_6H_5$	0,3	2,2
		2,3
$(изо-C_3H_7)_2Hg +$ трет- C_4H_9OOH	по 0,3	6,3*
$изо-C_3H_7HgO \rightarrow изо-C_3H_7$	0,6	2,9

* Исходный мономер очищали от возможной примеси хлористого водорода.

природы радикала, связанного с ртутью, как и для системы R_2Hg — кислород [4] и R_2Hg — гидроперекись. Зависимость скорости полимеризации от температуры приведена на рис. 6. Из обратной температурной зависи-

ности скорости процесса было определено значение кажущейся энергии активации для инициирующей системы дихлорэтан — ПБ, равное 59,4 кДж/моль.

На основании графических данных зависимости скорости полимеризации ММА от произведения концентрации компонентов инициирующей си-

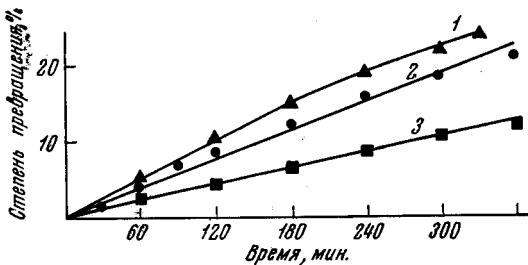


Рис. 4. Инициирующая способность систем $R_2Hg +$ ПБ при полимеризации винилхлорида в дихлорэтане при 50°

1 — ПБ (цикло- C_6H_{11})₂Hg; 2 — ПБ + (изо- C_3H_7)₂Hg; 3 — ПБ + (n - C_3H_7)₂Hg. Количество каждого компонента в системе — 0,3 мол. %. Степень превращения за 6 час. полимеризации для ПБ 8,2%, для (изо- C_3H_7)₂Hg 0,9%

стемы дихлорэтан — ПБ при постоянном их отношении 1 : 1 был определен порядок зависимости скорости процесса от произведения концентраций [3] дихлорэтилти и ПБ, который оказался равным 0,42. Эта величина, близкая к 0,50, характерна для свободно-радикального процесса.

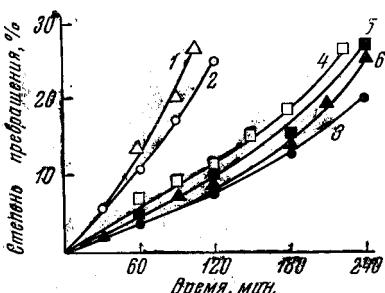


Рис. 5

Рис. 5. Влияние радикала R на инициирующую способность системы ПБ + R_2Hg при полимеризации ММА при 50°

R: 1 — цикло- C_6H_{11} ; 2 — изо- C_3H_7 ; 3 — только ПБ; 4 — C_6H_5 ; 5 — n - C_6H_5 ; 6 — изо- C_5H_{11} . Количество каждого компонента в системе — 0,3 мол. %

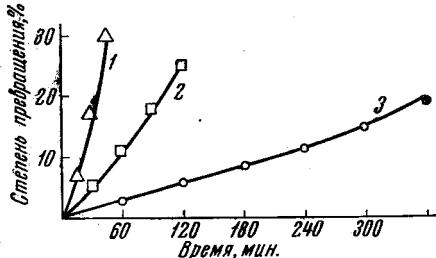


Рис. 6

Рис. 6. Влияние температуры на полимеризацию ММА, инициированную системой ПБ + (изо- C_3H_7)₂Hg (по 0,3 мол. %):

1 — 70° ; 2 — 50° ; 3 — 30°

Кинетические данные позволяют утверждать, что система R_2Hg — ацильная перекись является свободно-радикальным инициатором. Источником свободных радикалов служат, очевидно, реакция ртутьорганического соединения с перекисью и частичный распад перекиси. Такой вывод согласуется с данными, полученными при изучении взаимодействия ртутьорганических соединений с ПБ в растворе в бензole [7, 8]. Данная инициирующая система сходна по характеру с системой триэтилалюминий — ПБ [3], но по своей активности уступает последней.

Система R_2Hg — ПБ является активной по отношению к ВХ (рис. 4). Нами была изучена полимеризация ВХ в растворе дихлорэтана, контролируемая дилатометрическим и весовым методами.

При гетерогенной полимеризации ВХ в массе, инициированной системой дивинилпропильтрутуть — ПБ (по 0,3 мол. %), оказалось возможным определение концентрации «застывших» макрорадикалов методом ЭПР по методике [9]. Спектры ЭПР были получены для свежеприготовленных образцов (глубина превращения около 23%) поливинилхлорида с добавкой замещенного фенола (2,4,6-три-трет.-бутилфенола) в метиловом спирте при разной температуре.

Для определения концентрации «захваченных» полимерных макрорадикалов была использована реакция замещенного фенола R_2H с «застывшим» макрорадикалом:



В результате реакции образуется стабильный оксирадикал R'_\cdot .

Концентрацию макрорадикалов определяли в навеске 0,1 г полимера при прогреве в резонаторе спектрометра по величине максимальной интенсивности спектра.

На рис. 7 приведена зависимость концентрации макрорадикалов полихлорвинаила от температуры образца. Концентрация радикалов была определена путем сравнения со спектром дифенилпикрилгидразила стандартной концентрации.

Экспериментальная часть

Ртутьорганические соединения R_2Hg были получены по реакции Гриньера, изопропилат изопропилрутуть — по методике [6]. Перекись бензоила очищали двукратным переосаждением технического продукта из хлороформа метанолом. Перекись третичного бутила использовали марки ч.д.а., гидроперекись третичного бутила (содержание основного продукта — 97% по активному кислороду) перед употреблением перегоняли.

MMA предварительно очищали от ингибитора обработкой 10%-ным раствором щелочи, промыванием и последующим высушиванием над $CaCl_2$. Перед употреблением MMA был дважды переконденсирован в вакууме. MMA и ВХ освобождали от воздуха многократным перемораживанием в вакууме.

Инициаторы вводили в мономер или в растворитель (в случае хлорвинаила) на воздухе, после чего смесь сразу замораживали жидким азотом и освобождали от воздуха в вакууме.

Кинетику полимеризации MMA в массе и ВХ в растворе дихлорэтана снимали по результатам дилатометрических измерений, подтвержденным весовым методом.

Полимеризацию ВХ в 15%-ном растворе дихлорэтана осуществляли в ампулах-дилатометрах емкостью 25—27 мл. Капилляр дилатометра диаметром 2,5 мм предварительно градуировали весовым методом.

Выходы

1. Изучены процессы полимеризации метилметакрилата и винилхлорида, инициированные ртутьорганическими перекисями $C_6H_5HgOOC \cdot (CH_3)_2C_6H_5$ и $C_6H_5CH_2HgOOC(CH_3)_2C_6H_5$, изо- C_3H_7HgO — изо- C_3H_7 и системой R_2Hg — перекись (гидроперекись третичного бутила, перекиси бензоила и ацетилбензоила) при 50°. Наиболее активными инициаторами являются указанные ртутьорганические перекиси и система R_2Hg — перекись, включающая вторичный алкильный радикал R'_\cdot .

2. Установлено, что полимеризация под влиянием систем R_2Hg — перекись осуществляется по свободнорадикальному механизму; предложены схемы механизма инициирования.

Институт химии
при Горьковском университете

Высокомолекулярные соединения, № 3

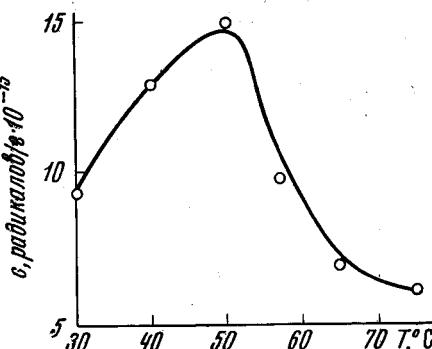


Рис. 7. Зависимость концентрации (c) макрорадикалов поливинилхлорида от температуры прогрева. Навеска полимера 0,1 г, добавка: 0,085 г 2,4,6-три-трет.-бутилфенола, 1 мл метилового спирта.

Поступила в редакцию
8 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева, П. И. Долгопольская, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 720.
2. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Ю. А. Сангалов, А. И. Граевский, Докл. АН СССР, 151, 110, 1963; К. С. Минскер, Ю. А. Сангалов, А. И. Граевский, Г. А. Разуваев, Высокомолек. соед., 6, 269, 1964; A. Drucker, J. H. Daniel, J. Polymer Sci., 37, 553, 1959; M. Roha, L. Kletder, M. Frederick, W. Beers, J. Polymer Sci., 38, 51, 1959.
3. Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева, Высокомолек. соед., 6, 1035, 1964.
4. Г. А. Разуваев, А. В. Рябов, С. Ф. Жильцов, В. А. Соколова, Г. А. Воскобойник, Высокомолек. соед., 3, 371, 1962.
5. Г. А. Разуваев, С. Ф. Жильцов, О. Н. Дружков, Г. Г. Петухов, Докл. АН СССР, 152, 633, 1963; Ю. А. Александров, О. Н. Дружков, С. Ф. Жильцов, Г. А. Разуваев, Докл. АН СССР, 157, 1395, 1965; Ж. общ. химии, 35, 1440, 1965.
6. Г. А. Разуваев, С. Ф. Жильцов, Ю. А. Александров, О. Н. Дружков, Ж. общ. химии, 35, 1152, 1965.
7. Г. А. Разуваев, С. Ф. Жильцов, О. Н. Дружков, Г. Г. Петухов, Ж. общ. химии, 36, 258, 1966.
8. Г. А. Разуваев, Е. В. Митрофанова, Н. С. Вязанкин, Докл. АН СССР, 144, 132, 1962; Г. А. Разуваев, Н. С. Вязанкин, Е. В. Митрофанова, Ж. общ. химии, 34, 675, 1964.
9. В. З. Погорелко, А. В. Рябов, Тр. по химии и хим. технол. (г. Горький), вып. 2, 1963, стр. 347.

INITIATION OF VINYL POLYMERIZATION WITH ORGANOMERCURY COMPOUNDS IN PRESENCE OF OXYGEN AND ORGANIC PEROXIDES

*S. F. Zhiltsov, V. A. Sokolova, G. A. Voskoboinik,
A. V. Ryabov, G. A. Razuvaev*

Summary

It has been studied polymerization of methylmethacrylate and vinylchloride initiated with organomercuryperoxides $C_6H_5HgOOC(CH_3)_2C_6H_5$ and $C_6H_5CH_2HgOOC(CH_3)_2C_6H_5$ monoalkoxyderivative of mercury *iso-C₃H₇HgO* — (*iso-C₃H₇*) and system R₂Hg — peroxide (tert-butyl hydroperoxide, benzoyl and acetylbenzoyl peroxides) at 50° C. The most active initiators are the organomercury peroxides and system R₂Hg — peroxide where R is secondary alkyl radical. The polymerization proceeds on free radical mechanism. The initiation mechanism is discussed.